

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-146516

(43)Date of publication of application : 21.06.1991

(51)Int.Cl.

C08G 61/06

(21)Application number : 01-285555

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1989

(72)Inventor : TORII MASAO  
SUGAWARA TOMOO  
OKUMURA KINICHI  
YAMATO MOTOTOSHI

## (54) PRODUCTION OF NORBORNENE-BASED POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To delay pot life of a reaction solution and shorten curing time in a metallic mold by using respective specific metathetic catalyst system and pot life regulator in carrying out bulk ring opening polymerization of a norbornene-based monomer mixture.

CONSTITUTION: A norbornene-based monomer mixture of tri- or polymers containing tricyclopentadiene is subjected to bulk ring opening polymerization in the presence of a molybdenum-based metathetic catalyst (e.g. tridodecylammonium molybdate) and a cocatalyst (e.g. an alkylaluminum halide) using 5-alkenyl-2-norbornenes (preferably 5-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, etc.) as a pot life regulator of the reaction solution. Furthermore, the reaction is normally carried out in a metallic mold and the metallic mold temperature is preferably 50-120° C at that time. The mold clamping pressure may be normally 0.1-100kg/cm<sup>2</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-146516

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 61/06

識別記号  
NLH

庁内整理番号  
8215-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)6月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ノルボルネン系ポリマーの製造方法

⑯ 特 願 平1-285555

⑰ 出 願 平1(1989)11月1日

⑱ 発 明 者 鳥 居 正 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

⑲ 発 明 者 菅 原 智 雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

⑲ 発 明 者 奥 村 欽 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

⑲ 発 明 者 大 和 元 亨 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

⑳ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 西川 繁明

明 細 書

1. 発明の名称

ノルボルネン系ポリマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) トリシクロペンタジエンを含む三環体以上のノルボルネン系モノマー混合物を、メタセシス触媒系の存在下に塊状開環重合するノルボルネン系ポリマーの製造方法において、メタセシス触媒系としてモリブデン系メタセシス触媒と共触媒とから成るメタセシス触媒系を用い、かつ、反応液のポットライフ調節剤として5-アルケニル-2-ノルボルネン類を用いることを特徴とするノルボルネン系ポリマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ノルボルネン系ポリマーの製造方法に関し、さらに詳しくは、トリシクロペンタジエンを含む三環体以上のノルボルネン系モノマー混合物とメタセシス触媒系を含む反応液のポットライフを遅延させ、しかも金型内へ注入後に即座に

硬化させることができるノルボルネン系ポリマーの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

アルキル置換ノルボルネンやジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンなどのノルボルネン系モノマーを、金型内で、モリブデンおよび/またはタングステン系メタセシス触媒により塊状開環重合する技術は公知である(米国特許明細書第4,380,617号明細書など)。

一般に、この塊状開環重合は、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒および共触媒(活性剤)を混合した後、金型内に注入して、反応を開始させ、硬化させることにより行なわれる。混合後、反応液の粘度は増加し、流動しにくくなる点を越した後(混合後、この時点までの時間をポットライフという)、さらに反応が進み、急激な発熱が生じ、同時に、生成樹脂の表面よりわずかに白煙の発生が認められ、その後速やかに重合反応は終了する(混合後、この白煙発生までの時間をスモッキングタイムという)。

ところで、モリブデンまたはタングステン系メタセシス触媒とアルキルアルミニウムハライドなどの共触媒との組合わせは、活性があり過ぎるため、室温でも迅速に塊状開環重合が進行し、混合部分から硬化が始まる。そこで、ポットライフを長くし、早期重合を予防するために、触媒系を改良したり、あるいはエーテル、エステル、ケトン、ニトリルなどを共触媒の活性調節剤として使用することなどが提案されている(特開昭59-51911号、同58-129013号、同61-120814号、同61-179214号など)。

ところが、従来技術では、未だポットライフが短く、操作性に難があり、しかも反応液混合後、重合が開始し、ポットライフまでの間にも反応液の粘度は顕著な増大を示す。したがって、金型内での反応液の流速が、この粘度増加のために場所や時間により局部的に変化し易く、成形品に流れ模様跡(フローマーク)や時間的に不均一な硬化部分が合体してできるウェルドラインが発生す

終了後には即座に硬化させることなど、操作性と成形性・生産性の両立が求められる。

そこで、スモークインタイムを大きく遅延させることなく、ポットライフを長くするよう、反応液を制御することが重要となる。

#### (発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、トリシクロペンタジエンを含む三環体以上のノルボルネン系モノマー混合物を、メタセシス触媒系の存在下に塊状開環重合する方法において、スモークインタイムを大きく遅延させることなく、ポットライフを長くして、操作性を改良すると共に、金型内での反応開始から重合硬化終了までの時間を短くし、成形生産時間を短縮することにある。

また、本発明の目的は、金型内への注入途中における反応液の粘度変化を極力抑えて、フローマークやウェルドラインのない、外観および物性の良好な成形品を得ることにある。

本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結果、トリシクロペ

ンタジエンを含む三環体以上のノルボルネン系モノマー混合物を、メタセシス触媒系の存在下に塊状開環重合する方法において、メタセシス触媒系としてモリブデン系メタセシス触媒と共触媒とから成るメタセシス触媒系を用い、かつ、反応液に5-ビニル-2-ノルボルネンなどの5-アルケニル-2-ノルボルネン類(VNB類)を含ませると、VNB類がポットライフ調節剤として機能し、前記目的を達成できることを見出した。

ところで、ポットライフを改善する方法として、第3級アルコールを用いることが提案されている(例えば、特願昭63-332776号)が、この方法でポットライフを長くすると、それに伴ってスモークインタイムが長くなるため、場合によってはその間に活性が低下し、高い転化率を得にくいという問題がある。

ところで、ジシクロペンタジエン(DCP)などの三環体のノルボルネン系モノマーは、工業的に入手が容易であることから實用されているが、例えば、ポリDCP樹脂の耐熱性を上げるために、モノマーとしてトリシクロペンタジエン(TCP)を併用すると、反応液のポットライフがさらに短くなるという問題点を抱えていた。

ノルボルネン系モノマーの塊状開環重合においては、混合の初期段階での硬化を防ぎ、反応成分や添加剤等を完全に混合させること、金型注入途中での粘度変化を抑制すること、金型内への注入

ンタジエンを含む三環体以上のノルボルネン系モノマー混合物を、メタセシス触媒系の存在下に塊状開環重合する方法において、メタセシス触媒系としてモリブデン系メタセシス触媒と共触媒とから成るメタセシス触媒系を用い、かつ、反応液に5-ビニル-2-ノルボルネンなどの5-アルケニル-2-ノルボルネン類(VNB類)を含ませると、VNB類がポットライフ調節剤として機能し、前記目的を達成できることを見出した。

ところで、VNB類は、 $\alpha$ -オレフィン結合を有しているため、 $\alpha$ -オレフィンの連鎖移動によりメタセシス反応初期の重合抑制効果が予測される。

しかし、従来、ノルボルネン系モノマーに分子量調節剤として、各種オレフィン類を添加することが提案されているが、例えば、1-ドデセンや1,6-ヘプタジエン、スチレン、ジビニルベンゼンなどのノルボルネン環をもたないオレフィン類を添加してもポットライフ遅延効果はほとんどなく、多量に添加した場合には多少のポットライ

フ遅延効果が認められるものの、得られたポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) などの物性が低下するという問題がある。

また、VNB類とジシクロペンタジエンの架橋重合成形物 (特開昭63-12612号)、あるいはVNBのホモポリマーまたはVNBと5-エチリデン-2-ノルボルネンとのコポリマーの製造法 (特開昭63-97610号) が提案されているが、これらの重合では、メタセシス触媒としてタングステン化合物が用いられている。ところが、タングステン化合物は、メタセシス触媒として高活性ではあるものの、VNB類を含むノルボルネン系モノマーの触媒として使用しても、ポットライフ遅延効果はほとんど認められない。

したがって、前記特定の組合わせにより、スモークタイムを大幅に遅延させることなく、ポットライフを遅延させることができたことは予期し得ないことであった。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

シクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、エチルテトラシクロドデセン、ジメチルテトラシクロドデセン、エチリデンテトラシクロドデセン、フェニルテトラシクロドデセンなどのごとき四環体などが例示される。なかでも、入手の容易さの見地から、ジシクロペンタジエン (DCP) が實用される。

これらのノルボルネン系モノマーは、単独で使用してもよいし、また、2種以上を混合して用いることもできる。

ノルボルネン系モノマー混合物におけるトリシクロペンタジエン (TCP) の割合は、他の三環体以上のノルボルネン系モノマー40～95重量%、好ましくは50～90重量%とTCP60～5重量%、好ましくは50～10重量%である。

かかるノルボルネン系モノマー混合物は、ジシクロペンタジエン類を不活性ガス雰囲気下、120～250℃で、0.5～20時間熱処理することによっても得ることができ、例えば、DCPの熱処理により、TCPと未反応DCPを含む

#### [課題を解決するための手段]

かくして、本発明によれば、トリシクロペンタジエンを含む三環体以上のノルボルネン系モノマー混合物を、メタセシス触媒系の存在下に塊状開環重合するノルボルネン系ポリマーの製造方法において、メタセシス触媒系としてモリブデン系メタセシス触媒と共触媒とから成るメタセシス触媒系を用い、かつ、反応液のポットライフ調節剤として5-アルケニル-2-ノルボルネン類を用いることを特徴とするノルボルネン系ポリマーの製造方法が提供される。

以下、本発明について詳述する。

#### (ノルボルネン系モノマー)

本発明においては、ノルボルネン系モノマーとして、熱変形温度の高いポリマーを得るために、トリシクロペンタジエンを含む三環体以上の多環ノルボルネン系モノマー混合物を用いる。

三環体以上のノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ジシクロペンタジエンやジヒドロジシクロペンタジエンなどのごとき三環体、テトラ

モノマー混合物が得られる。この場合、DCP95～40重量%、好ましくは95～60重量%、TCP5～60重量%、好ましくは5～40重量%とすることが望ましい。

なお、上記ノルボルネン系モノマーの1種以上と共に開環重合し得る2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-フェニルノルボルネンなどの二環体のノルボルネン系モノマー、あるいはシクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロオクテン、シクロドデセンなどの単環シクロオレフィンなどを、本発明の目的を損なわない範囲で併用することができる。

(以下余白)

## (VNB類)

本発明で使用する5-アルケニル-2-ノルボルネン類は、6位に末端に二重結合を有する低級アルケニル基を有するもので、アルケニル基の炭素数は2~6、特に2~3が好ましく、また、6位および/または5位に低級アルキル基、アルケニル基をさらにもっていてもよい。さらに、他の部位にメチル基やハロゲン原子をもっていてもよい。2, 5-ノルボルナジエンでもよい。

このような5-アルケニル-2-ノルボルネン類の具体例としては、例えば、5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン(VNB)、5-イソプロベニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン(IPN)、5-ビニル-5-メチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-ビニル-4-メチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-ビニル-4-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-プロベニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、5-ブテニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘ

プト-2-エン、5-ペンチニル-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン、これらのモノメチル置換体、これらのモノクロル置換体、これらのジクロル置換体、5- $\alpha$ -クロルビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エンなどを挙げることができる。また、シクロペンタジエンとビニルアセチレンのディールス・アルダー反応生成物である5-ビニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-1, 4-ジエンも挙げることができる。

これらの中でも、入手の容易さからVNBとIPNが實用される。これらは、ブタジエンまたはイソブレンとシクロペンタジエンとのディールス・アルダー反応生成物として得ることができる。また、開環重合用のモノマーとして、ナフサクラッキングによるエチレン製造の際の副生物であるC<sub>5</sub>留分から、高純度のジシクロペンタジエンを蒸留操作により製造する場合に、副生物としてVNBやIPNが安価に入手できる。

ポットライフ調節剤としてのVNB類の添加割合は、三環体以上のノルボルネン系モノマー

100重量部当たり、少なくとも0.5重量部以上、好ましくは1~80重量部、特に好ましくは5~45重量部である。VNB類の割合が過小であると、ポットライフの遅延効果が少なく、逆に過大であると、樹脂(生成ノルボルネン系ポリマー)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低下し過ぎるため、いずれも好ましくない。

## (メタセシス触媒系)

## モリブデン系メタセシス触媒

本発明で用いる触媒は、ノルボルネン系モノマーの開環重合用触媒として公知のモリブデン系メタセシス触媒系であればいずれでもよく、モリブデンのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、有機アンモニウム塩などが挙げられるが、特に特開昭58-127728号、同59-51911号などに記載の有機アンモニウム塩が好ましい。

モリブデン系メタセシス触媒の具体例としては、トリドデシルアンモニウムモリブデート、メチルトリカプリルアンモニウムモリブデート、ト

リ(トリデシル)アンモニウムモリブデート、トリオクチルアンモニウムモリブデート、5塩化モリブデン、オキシ三塩化モリブデンなどが挙げられる。

## 共触媒

共触媒(活性剤)の具体例としては、アルキルアルミニウムハライド、アルコキシアルキルアルミニウムハライド、アリールオキシアルキルアルミニウムハライド、有機スズ化合物などが挙げられる。

アルキルアルミニウムハライドの場合は、触媒を含む溶液を混合すると即座に重合を開始するという問題があるので、エーテル類、エステル類、ケトン類、ニトリル類、アルコール類などの調節剤を併用することにより重合の開始を遅らせることができる(例えば、特開昭58-129013号公報、同61-120814号公報)。

また、触媒、活性剤に加えてクロロホルム、四塩化炭素、ヘキサクロロシクロペンタジエンなどのごときハロゲン化炭化水素(例えば特開昭

60-79035号)や四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四塩化鉛などのハロゲン化金属(特開昭63-186730号)を併用してもよい。

メタセシス触媒は、モノマーの1モル対し、通常、約0.01~50ミリモル、好ましくは0.1~20ミリモルの範囲で用いられる。共触媒(活性剤)は、触媒成分に対して、通常、0.1~200(モル比)、好ましくは1~10(モル比)の範囲で用いられる。

メタセシス触媒および活性剤は、いずれもモノマーに溶解して用いる方が好ましいが、生成物の性質を本質的に損なわない範囲であれば少量の溶剤に懸濁または溶解させて用いてもよい。

#### (塊状開環重合)

本発明においては、金型内でノルボルネン系モノマーをメタセシス触媒により塊状で開環重合する方法が用いられる。実質的に塊状重合であればよく、少量の不活性溶剤が存在していてもかまわない。

26,502号公報明細書)、あるいは連続的に注入してもよい。この方式の場合には、衝突混合装置に比較して装置を小型化することができ、低圧で操作可能という利点を有するうえ、ガラス繊維などの補強材の充填量が多い場合に、注入スピードをゆっくりすることにより、系内に均一に反応液を含浸させることが可能となる。

また、本発明では二種類の反応液を使用する方法に限定されない。当業者であれば容易に理解するように、例えば第三番目の容器にモノマーと所望の添加剤を入れて第三の流れとして使用するなど各種の変形が可能である。

本発明で使用する金型の材質は、特に金属に限定されず、金属以外の樹脂、木材、セメントなどいずれでも使用できるが、経済性からみて樹脂型およびその表面をメッキしたもの、電鍍型などが實用される。

金型温度は、通常、室温以上、好ましくは40~200℃、さらに好ましくは50~120℃である。型締圧力は通常0.1~100kg/cm<sup>2</sup>

好ましい塊状開環重合体の製造法では、ノルボルネン系モノマー混合物を二液に分けて別の容器に入れ、一方にはメタセシス触媒を、他方には活性剤を添加し、二種類の安定な反応液を調製する。この二種類の反応液を混合し、次いで所定形状の金型中に注入し、そこで塊状による開環重合を行なう。金型は、単なる型枠であってもよい。

本発明においては従来から反応射出成形(RIM)装置として公知の衝突混合装置を、二種類の反応液を混合するために使用することができる。この場合、二種類の反応溶液を収めた容器は別々の流れの供給源となる。二種類の流れをRIM機のみキシング・ヘッドで瞬間的に混合させ、次いで、高温の成形金型中に注入し、そこで即座に塊状重合させて成形品を得る。

また、ミキサー中で二種類の反応液の混合が完了してから、予備加熱した金型中へ数回にわたって射出あるいは注入してもよく(例えば、特開昭59-51911号公報公報、米国特許第4,4

の範囲内である。

重合時間は適宜選択すればよいが、金型内におけるポットライフからスモーキングタイムまでの時間は、通常5分以内、好ましくは2分以内である。

なお、反応液は通常窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で貯蔵され、また操作されるが、成形金型は必ずしも不活性ガスでシールしなくてもよい。

#### (任意成分)

酸化防止剤、充填剤、顔料、着色剤、発泡剤、難燃剤、撓動付与剤、エラストマー、ジシクロペンタジエン系熱重合樹脂およびその水添物など種々の添加剤を配合することにより、得られるポリマーの特性を改質することができる。

酸化防止剤としては、フェノール系、リン系、アミン系など各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤がある。

充填剤にはミルドガラス、カーボンブラック、タルク、炭酸カルシウム、珪母などの無機質充填

剤がある。

エラストマーとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (SIS)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) およびこれらの水素化物などがある。

添加剤は、通常、予め反応液のいずれか一方または双方に混合しておく。

(以下余白)

#### [実施例]

以下、実施例、参考例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および%は、重量基準である。

#### [実施例1]

(ポットライフ遅延効果の確認実験例)

純度99.3%のジシクロペンタジエン (DCP) と純度96.1%のトリシクロペンタジエン (TCP; 非対称型80%と対称型20%の混合物)、および純度99.8%の5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (VNB) を第1表に示す割合で混合した混合モノマー20mlを、35℃に維持したガラス製反応器に入れた。

これに対し、ジエチルアルミニウムクロリド (DEAC) を20ミリモル/リットル、n-プロピルアルコールを20ミリモル/リットル、四塩化ケイ素を10ミリモル/リットル、さらにトリ(ドデシル)アンモニウムモリブデートを5ミ

リモル/リットルとなるように添加し、よく混合した。

混合開始時点から、反応液が液体状からプリン状になるまでの時間を測定し、ポットライフ (PL) とする。また、混合開始時点から、生成樹脂の表面からわずかな煙が発生するまでの時間を測定し、スモークタイム (SMT) とする。

これら一連の操作は、窒素ガス雰囲気下で実施した。得られた樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) と転化率を測定した。

これらの測定結果を第1表に示す。

第1表から明らかなように、TCPを含む三元系にすると、得られる樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高くなる。そして、DCP/TCP系は、ポットライフを短くするが、VNBを加えることによりSMTを大きく遅延させずにPLを延長させ、SMT/PL比を小さくすることが分かる。

(以下余白)

第 1 表

		実 施 例						比 較 例			
実験番号		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
モノ マー 組成	DCP (%)	87	62	85	60	75	50	90	65	100	95
	TCP (%)	10	35	10	35	10	35	10	35	0	0
	VNB (%)	3	3	5	5	15	15	0	0	0	5
反応 活性	PL (秒)	18	25	24	39	40	81	5	11	18	48
	SMT (秒)	38	48	42	65	47	90	31	51	55	64
	SMT/PL	2.1	1.9	1.8	1.7	1.2	1.1	6.2	4.6	3.1	1.3
樹脂 物性	T <sub>g</sub> (°C)	155	182	152	179	136	162	152	181	148	139
	転化率 (%)	98.9	98.9	98.9	98.8	98.7	99.0	98.5	98.4	98.7	98.9

## 〔比較例 1〕

(タングステン系メタセシス触媒の使用実験例)

第 2 表に示すノルボルネン系モノマー混合物 20 ml をガラス製反応器に入れ、DEAC を 19 ミリモル/リットル、ジ n - ブチルエーテルを 65 ミリモル/リットル、さらに 0.1 モル/リットルの六塩化タングステンのトルエン溶液にて、六塩化タングステンが 1.9 ミリモル/リットルの量になるように添加すること以外は、実施例 1 と同様にして実験を行なった。

PL と SMT のデータを第 2 表に示す。第 2 表から、タングステン系メタセシス触媒を用いた場合には、VNB の有無にかかわらず、SMT/PL の比は大きく、PL と SMT の間隔が大きいことが分かる。

(以下余白)

第 2 表

		比較例 1	
実験番号		2-1	2-2
モノ マー 組成	DCP (%)	90	81
	TCP (%)	10	9
	VNB (%)	0	10
反応 活性	PL (秒)	35	58
	SMT (秒)	107	149
	SMT/PL	3.1	2.6

(注) タングステン系メタセシス触媒を使用

(以下余白)



## 【実施例2】

VNBに代えて、第3表に示す組成割合で5-イソプロベニルピシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン(IPN)を用いた以外は、実施例1と同様にして実験を行なった。結果を第3表に示す。

第3表から、IPNを用いる場合にもVNBと同様の効果があることが分かる。さらに、IPNは、VNBより沸点が高いため操作がし易く、しかも得られる樹脂のTgがより高くなるという利点がある。

(以下余白)

第3表

実験番号	実施例					比較例
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	
モノ	DCP (%)	80	60	55	35	0
マ	TCP (%)	10	10	35	35	0
樹脂	IPN (%)	10	30	19	30	100
反応	PL (秒)	53	65	61	83	172
活性	SMT (秒)	73	78	85	94	174
	SMT/PL	1.4	1.2	1.4	1.1	1.0
樹脂	Tg (°C)	157	136	183	154	ガラス状
特性	転化率 (%)	98.8	97.8	98.7	98.2	-

## 【実施例3】

ノルボルネン系モノマーとして、メチルテトラシクロドデセン(MTD)をさらに加えて、DCP:TCP:VNB:MTDを60:10:5:25の組成割合で用いること以外は、実施例1と同様にして実験を行なった。

反応活性については、PLが33秒、SMTが54秒で、SMT/PLは1.6であった。また、樹脂のTgは165°C、転化率は98.8%であった。

## 【実施例4】

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)を1000ppm含有するDCP90部とTCP10部のモノマー混合物に対して、スチレン-イソブレン-スチレンブロックエラストマー(SIS、日本ゼオン社製、クインタック3421)を3.5部を溶解した。このモノマー混合物に対して、DEACを41ミリモル/リットル、n-プロピルアルコールを50ミリモル/リットル、四塩化ケイ素を20ミリモル/

リットルとなるように添加し、よく混合して、A液とした。

他方、DCP80部、TCP9部およびVNB11部のモノマー混合物に対して、BHT6部とSIS3.5部を溶解した。このモノマー混合物に対して、トリ(ドデシル)アンモニウムモリブデートを12ミリモル/リットルとなるように添加し、よく混合して、B液とした。

A、B両反応液を100mlとり、混合して反応活性を測定した。30°Cにて、PLは9分15秒、SMTは14分28秒であった。

両反応液をギヤポンプとパワーミキサーを用いて1:1の比率で混合し、500×500×3mmの空間容積を有する60°Cに加熱された金型中へ、ほぼ常圧で注入した。注入時間は約30秒であった。注入終了後、90秒間反応を行なった。その後、金型より成形品を取り出したところ、フローマークやウェルドラインのない良好な外観を有する平板が得られた。また、この板のTgは143°Cであり、曲げ強度は6.3kg/

mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率は195kg/mm<sup>2</sup>、ノッチ付きアイゾッド衝撃度は40kg・cm/cmと優れた値であった。

#### 〔比較例2〕

B液のモノマー混合物をDCP90部とTCP10部とし、VNBを併用しなかった以外は、実施例4と同様にして実験を行なった。

反応活性は、30℃にて、PLは2分50秒であり、SMTは13分38秒であった。

得られた成形品の表面にはフローマークが認められ、また、反応液出口付近にあたる部分にはウェルドラインが認められた。

#### 〔比較例3〕

VNBに代えて第4表に示すモノマーを用いた以外は、実施例1の実験番号1-5と同様にして実験を行なった。結果を第4表に示す。

第4表から、5位にアルケニル基のないノルボルネン環や2環体以外のノルボルネン系モノマーには、PLとSMTの間隔を近づける効果のないことが分かる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、トリシクロペンタジエンを含む三環体以上のノルボルネン系モノマー混合物、ポットライフ調節剤として5-アルケニル-2-ノルボルネン類、およびモリブデン系メタセシス触媒と共触媒とから成るメタセシス触媒系を含む反応液を用いることにより、スモーキングタイムを大きく遅延させることなく、ポットライフを大幅に遅延させて、ポットライフとスモーキングタイムとの間隔を近づけることができる。そして、前記反応液を使用することにより、金型内への注入途中における反応液の粘度変化が抑制されて、フローマークやウェルドラインのない、外観および物性の良好な成形品を操作性よく得ることができる。

出願人 日本ゼオン株式会社

代理人 井理士 西川繁明

第4表

実験番号	比較例		
	4-1	4-2	4-3
モノマー	ビタロ-[2,2,1] A/B-2-17	1,6-ヘプタジ ン	6-ビタロ-1,4,5,8-9 ジ-1,4,4a,5,7,8, 8a-ヘプタジ ン
PL (秒)	10	32	12
SMT (秒)	38	63	41
SMT/PL	3.8	2.0	3.4
Tg (℃)	129	85	159
転化率 (%)	97.8	-	96.5